

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005年10月6日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/092817 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 35/495, H01L 41/187 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003266 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 廣瀬 正和 (HI-ROSE, Masakazu) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 東 智久 (AZUMA, Tomohisa) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 坂本 典正 (SAKAMOTO, Norimasa) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).  
(22) 国際出願日: 2005年2月28日 (28.02.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2004-091866 2004年3月26日 (26.03.2004) JP  
特願2004-248352 2004年8月27日 (27.08.2004) JP  
(74) 代理人: 大場 充 (OBA, Mitsuru); 〒1010032 東京都千代田区岩本町1丁目4番3号 KMビル8階 大場国際特許事務所 Tokyo (JP).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION

(54) 発明の名称: 圧電磁器組成物

試料 No.	副成分		主成分 $\text{Pb}_\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$ ( $x+y+z=1$ )				電気特性 $Q_{\max}$	機械的強度 $\sigma_{\text{b3}}$ ( $\text{N/mm}^2$ )	耐熱性 $ \Delta F_0 $ (%)	Al含有相
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (wt%)	$\text{SiO}_2$ (wt%)	$\alpha$ (mol)	$x$ (mol)	$y$ (mol)	$z$ (mol)				
1	0.1	0.02	0.99	0.10	0.53	0.37	120	155	0.11	x
2	0.3						135	172	0.07	○
3	0.5						138	179	0.08	○
4	0.7						130	192	0.07	○
5	1.0						133	192	0.07	○

A... SAMPLE No.  
B... MINOR COMPONENT  
C... MAIN COMPONENT  
D... ELECTRICAL CHARACTERISTIC  
E... MECHANICAL STRENGTH  
F... HEAT RESISTANCE  
G... AL-CONTAINING PHASE

(57) Abstract: Disclosed is a piezoelectric ceramic composition which is excellent in electrical characteristic  $Q_{\max}$ , heat resistance and temperature characteristics of resonant frequency. This piezoelectric ceramic composition is characterized by comprising a phase mainly containing a lead zirconate titanate having a perovskite structure and an Al-containing phase. It is preferable for the main component of this piezoelectric ceramic composition to contain Mn and Pb and to have a chemical composition represented by  $\text{Pb}_\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$  (wherein  $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ ,  $0.04 \leq x \leq 0.16$ ,  $0.48 \leq y \leq 0.58$ ,  $0.32 \leq z \leq 0.41$ ).

(57) 要約: 電気特性  $Q_{\max}$ 、耐熱性、さらには共振周波数の温度特性のいずれもが優れた圧電磁器組成物を提供する。この圧電磁器組成物は、ペロブスカイト型構造を有するチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする相と、Al含有相を含むことを特徴とする。この圧電磁器組成物は、主成分がMn及びNbを含有すること、さらに主成分が  $\text{Pb}_\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$  (ただし、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ 、 $0.04 \leq x \leq 0.16$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.58$ 、 $0.32 \leq z \leq 0.41$ ) の組成

[続葉有]

WO 2005/092817 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 圧電磁器組成物

## 技術分野

[0001] 本発明は、レゾネータ、フィルタ、センサ等に好適な圧電磁器組成物に関する。

## 背景技術

[0002] 現在実用化されている圧電磁器組成物のほとんどは、室温付近において正方晶系または菱面体晶系のPZT( $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  固溶体)系やPT( $\text{PbTiO}_3$ )系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体から構成されている。また、これらの組成に対して $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ や $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等の第三成分を置換し、あるいは様々な副成分を添加することにより、多種多様な要求特性への対応がはかられている。

[0003] 圧電磁器組成物は電気エネルギーと機械エネルギーを自由に変換し取り出せる機能を有しており、レゾネータ、フィルタ、アクチュエータ、着火素子あるいは超音波モータなどとして使用されている。例えば、圧電磁器組成物をレゾネータとして使用する場合、電気特性としての $Q_{\max}$  ( $Q_{\max} = \tan \theta : \theta$  は位相角)が大きいことが要求されているだけではない。近年では表面実装型部品が広く普及しており、プリント基板に実装される際に、ハンダリフロー炉を通すために耐熱性が高いことも要求されている。なお、耐熱性が高いあるいは良好とは、熱的な衝撃を受けた後の特性の変動が小さいことをいう。

そのため、例えば特許文献1(特開2000-103674号公報)では、一般式 $\text{Pb}\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{Ti}_y\text{Zr}_z)_3]\text{O}$ で表される主成分(一般式中、 $1.00 \leq \alpha \leq 1.05$ 、 $0.07 \leq x \leq 0.28$ 、 $0.42 \leq y \leq 0.62$ 、 $0.18 \leq z \leq 0.45$ 、 $x+y+z=1$ )に、副成分として前記主成分100重量%に対して $\text{Mn}_3\text{O}_4$ を0.3-0.8重量%添加することにより、圧電磁器組成物の耐熱性を向上させることが提案されている。

[0004] 特許文献1:特開2000-103674号公報

特許文献2:特開2003-128462号公報

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 圧電磁器組成物を搭載した製品は様々な環境下で使用されるため機械的強度も重要な特性の一つとして挙げられる。従来は機械的強度を上げるために、 $\text{SiO}_2$ を添加することが例えば特許文献2(特開2003-128462号公報)に報告されている。しかしながら、 $\text{SiO}_2$ は機械的強度を向上させる一方で、耐熱性を低下させることが良く知られており、お互いの特性の妥協点で使用しているのが現状である。

また、特許文献1では、副成分としてMnを含有させることで圧電磁器組成物の耐熱性を向上させており、その実施例において、耐熱試験前後の電気機械結合係数 $k_{15}$ の変化率が絶対値で2.33%という優れた耐熱性を得ている。しかしながら、特許文献1も含め、電気特性 $Q_{\max}$ 、耐熱性、さらには発振周波数の温度特性のいずれもが優れた圧電磁器組成物は未だ見出されていない。

したがって本発明は、耐熱性を低下させることなく機械的強度を向上することができ、圧電磁器組成物を提供することを目的とする。さらに本発明は、電気特性 $Q_{\max}$ 、耐熱性さらには発振周波数の温度特性のいずれもが優れた圧電磁器組成物を提供することを目的とする。

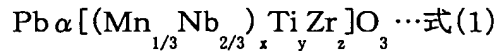
#### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは鉛成分を含有したペロブスカイト型構造の圧電磁器組成物において、チタン酸ジルコン酸鉛(以下、PZTと称することがある)からなる主成分に対して、Al含有相を析出させることにより、機械的強度が向上することを確認した。しかも、この圧電磁器組成物は、耐熱性についてもAl含有相を含まない場合に比べて向上することを知見した。すなわち本発明は、ペロブスカイト型構造を有するチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする相と、Al含有相とを含む圧電磁器組成物を提供する。この圧電磁器組成物は、熱衝撃付加前後における発振周波数 $F_0$ の変化率の絶対値 $|\Delta F_0|$ が0.10%以下という耐熱性、3点曲げ強さ $\sigma_{b3}$ が $160\text{N/mm}^2$ 以上という特性を得ることができる。

本発明の圧電磁器組成物において、主成分は、Mn及びNbを含有するものであること、さらには $\text{Pb}\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$ (ただし、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ 、 $0.04 \leq x \leq 0.16$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.58$ 、 $0.32 \leq z \leq 0.41$ )の組成式で表されることが好ましい。

また本発明の圧電磁器組成物において、Al含有相は $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むことが好ましい。

[0007] また、本発明者は、上述したAlは耐熱性の向上の他に、電気特性 $Q_{\text{max}}$ 及び発振周波数の温度特性の向上に有効であることを見出した。そしてさらに、Ga、In、Ta及びScがAlと同様な効果を発揮することも見出した。すなわち本発明は以上の知見に基づくものであり、



(式(1)中、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ 、

$$0.04 \leq x \leq 0.16、$$

$$0.48 \leq y \leq 0.58、$$

$$0.32 \leq z \leq 0.41 \text{である。}$$

なお、式(1)中、 $\alpha$ 、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ はそれぞれモル比を表す。)で示される主成分に対して、副成分としてAl、Ga、In、Ta及びScから選択される少なくとも1種の元素を当該元素の酸化物換算で0.01～15.0wt%含むことを特徴とする圧電磁器組成物である。

本発明の圧電磁器組成物は、主成分を特定し、かつ副成分の元素及び量を特定することにより、電気特性 $Q_{\text{max}}$ が30以上、熱衝撃付加前後における電気機械結合係数 $k_{15}$ の変化率の絶対値 $|\Delta k_{15}|$ が4%以下、20℃を基準としたときの-40℃における発振周波数 $F_0$ の変化率の絶対値 $|\Delta F_0(-40^\circ\text{C})|$ が0.4%以下、20℃を基準としたときの85℃における発振周波数 $F_0$ の変化率の絶対値 $|\Delta F_0(85^\circ\text{C})|$ が0.4%以下という特性を得ることができる。なお、この特性は、後述する[発明を実施するための最良の形態]の欄、[実施例]の欄の記載に従った方法によって特定されるものとする。

[0008] 本発明の圧電磁器組成物は、主成分の $\alpha$ 、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ が、 $0.98 \leq \alpha < 1.00$ 、 $0.06 \leq x \leq 0.14$ 、 $0.49 \leq y \leq 0.57$ 、 $0.33 \leq z \leq 0.40$ であり、副成分としてAlを $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算で0.05～5.0wt%含有することが好ましい。さらに、本発明の圧電磁器組成物は、副成分としてSiを $\text{SiO}_2$ 換算で0.005～0.15wt%含有することが好ましい。

[0009] 以上の本発明によれば、Pb、Zr、Ti、Mn、Nbを主成分とするペロブスカイト化合

物を主成分とし、副成分としてAl、Ga、In、Ta及びScから選択される少なくとも1種の元素を含む焼結体から構成され、電気特性 $Q_{\max}$ が100以上、電気機械結合係数 $k_{15}$ の熱衝撃付加前後の変化率の絶対値 $|\Delta k_{15}|$ が2%以下、20℃を基準としたときの-40℃における発振周波数 $F_0$ の変化率の絶対値 $|\Delta F_0(-40^\circ\text{C})|$ が0.2%以下、20℃を基準としたときの85℃における発振周波数 $F_0$ の変化率の絶対値 $|\Delta F_0(85^\circ\text{C})|$ が0.2%以下である圧電磁器組成物を提供することができる。

### 発明の効果

- [0010] 本発明によれば、マトリックス中にAl含有相を存在させることにより、耐熱性の低下を伴うことなく機械的強度が向上された圧電磁器組成物を得ることができる。さらに、本発明によれば、電気特性 $Q_{\max}$ 、耐熱性、さらには発振周波数の温度特性のいずれもが優れた圧電磁器組成物を得ることができる。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0011] 以下、実施の形態に基づいて本発明による圧電磁器組成物について詳細に説明する。

#### <圧電磁器組成物>

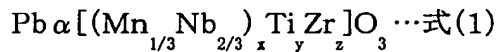
本発明による圧電磁器組成物は、ペロブスカイト型構造を有するPZTを主成分として、この主成分は好ましくはMn、Nbを含有する。さらに本発明による圧電磁器組成物は、Pb、Zr、Ti、Mn、Nbを主成分とするペロブスカイト化合物を主成分とすることが好ましい。以上の主成分を有する本発明による圧電磁器組成物は、典型的には焼結体から構成される。この焼結体は、上記主成分を有する結晶粒と、結晶粒間の粒界相とを含んでいる。本発明は、以上を主成分とする相の他にAl含有相が存在しており、このAl含有相は原料として所定量の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加することにより生成させることができるものである。添加された $\text{Al}_2\text{O}_3$ は焼結体中の粒界相にランダムに析出している。

- [0012] 後述する実施例で示すように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加量が所定量より少ない場合にはAl含有相は生成しない。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加量が所定量より少ない場合であっても耐熱性向上の効果を確認することができる。加えて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加量が所定量より多い場合は、機械的強度及び耐熱性の両者ともに向上する。以上の結果より推測して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$

は主成分からなる結晶粒(格子)内に固溶することにより主成分、つまりPZT自体の耐熱性を向上させる効果を奏するとともに、結晶粒内に固溶しきれない過剰な $\text{Al}_2\text{O}_3$ が主に焼結体の粒界相にランダムに析出して結晶粒同士の結合を強固にして機械的強度向上に寄与する。

- [0013] 機械的強度向上の効果を奏するAl含有相を生成するためには、主成分、特に $\text{Pb}\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{TiZr})_y\text{O}_3]$ 式(1)に対して $\text{Al}_2\text{O}_3$ を0.15wt%以上添加することが好ましく、0.6wt%以上添加することがより好ましい。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加量を増やしていても、圧電磁器組成物の特性を害することがないため、その上限は特に限定されないが、得られる効果が飽和すると解されることから、主成分に対して15.0wt%以下、好ましくは5.0wt%以下、さらに好ましくは1.5wt%以下とする。

- [0014] 本発明の圧電磁器組成物は、以下の式(1)で示される主成分を有することが好ましい。ここでいう化学組成は焼結後における組成をいう。



式(1)中、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ 、

$$0.04 \leq x \leq 0.16、$$

$$0.48 \leq y \leq 0.58、$$

$$0.32 \leq z \leq 0.41 \text{である。}$$

なお、式(1)中、 $\alpha$ 、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ はそれぞれモル比を表す。

- [0015] 次に、式(1)中における $\alpha$ 、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ の限定理由を説明する。

Pb量を示す $\alpha$ は、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ の範囲とすることが好ましい。 $\alpha$ が0.97未満では、緻密な焼結体を得ることが困難である。一方、 $\alpha$ が1.01を超えると良好な耐熱性を得ることができない。よって、 $\alpha$ は、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ の範囲とすることが好ましく、さらに $0.98 \leq \alpha < 1.00$ とすることが好ましく、 $0.99 \leq \alpha < 1.00$ とすることがより好ましい。

- [0016] Mn量及びNb量を示す $x$ は、 $0.04 \leq x \leq 0.16$ の範囲とすることが好ましい。 $x$ が0.04未満では、電気特性 $Q_{\text{max}}$ が小さくなる。一方、 $x$ が0.16を超えると、良好な耐熱性を得ることができなくなる。よって、 $x$ は、 $0.04 \leq x \leq 0.16$ の範囲とする。 $x$ はさらに $0.06 \leq x \leq 0.14$ とすることが好ましく、 $0.07 \leq x \leq 0.11$ とすることがより好ましい。

[0017] Ti量を示す $y$ は、 $0.48 \leq y \leq 0.58$ の範囲とする。 $y$ が $0.48$ 未満では、良好な耐熱性を得ることができない。一方、 $y$ が $0.58$ を超えると良好な温度特性を得ることが困難になる。よって、 $y$ は、 $0.48 \leq y \leq 0.58$ の範囲とすることが好ましく、さらに $0.49 \leq y \leq 0.57$ とすることが好ましく、 $0.50 \leq y \leq 0.55$ とすることがより好ましい。なお、温度特性が良好であるとは、使用環境下の温度変化に伴う圧電磁器組成物の特性の変化が小さいことをいう。

[0018] Zr量を示す $z$ は、 $0.32 \leq z \leq 0.41$ の範囲とする。 $z$ が $0.32$ 未満又は $0.41$ を超えると良好な温度特性が得られなくなる。よって、 $z$ は、 $0.32 \leq z \leq 0.41$ の範囲とすることが好ましく、さらに $0.33 \leq z \leq 0.40$ とすることが好ましく、 $0.34 \leq z \leq 0.39$ とすることがより好ましい。

[0019] 以上の主成分を有する本発明による圧電磁器組成物は、上述したAlの他に副成分としてGa、In、Ta及びScから選択される少なくとも1種の元素を、各元素の酸化物換算で $0.01 \sim 15.0\text{wt}\%$ 含有することができる。以上の主成分を有し、さらに上記副成分を含有させることで、電気特性、耐熱性及び温度特性に優れる圧電磁器組成物を得ることができる。副成分の量は式(1)の $\text{Pb} \alpha [(\text{Mn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_x (\text{Ti}_y \text{Zr}_z)_3] \text{O}_3$ に対して当該元素の酸化物換算で $0.01 \sim 15.0\text{wt}\%$ 、好ましくは $0.05 \sim 5.0\text{wt}\%$ 、さらに好ましくは $0.15 \sim 1.5\text{wt}\%$ とする。副成分としてはAlを用いるのが最も好ましい。

[0020] 本発明による圧電磁器組成物に副成分として $\text{SiO}_2$ を含有させてもよい。 $\text{SiO}_2$ の含有は圧電磁器組成物の強度を向上させる上で有効である。 $\text{SiO}_2$ を含有する場合において、好ましい $\text{SiO}_2$ 量は、式(1)の $\text{Pb} \alpha [(\text{Mn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_x (\text{Ti}_y \text{Zr}_z)_3] \text{O}_3$ に対して $0.005 \sim 0.15\text{wt}\%$ 、より好ましい $\text{SiO}_2$ 量は $0.01 \sim 0.12\text{wt}\%$ 、さらに好ましい $\text{SiO}_2$ 量は $0.01 \sim 0.07\text{wt}\%$ である。

[0021] <製造方法>

次に、本発明による圧電磁器組成物の好ましい製造方法について、その工程順に説明する。

(原料粉末、秤量)

主成分の原料として、酸化物または加熱により酸化物となる化合物の粉末を用いる。具体的には $\text{PbO}$ 粉末、 $\text{TiO}_2$ 粉末、 $\text{ZrO}_2$ 粉末、 $\text{MnCO}_3$ 粉末、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末等を用い



ることができる。原料粉末は式(1)の組成となるように、それぞれ秤量する。

次に、秤量された各粉末の総重量に対して、副成分としてAl、Ga、In、Ta及びScから選択される少なくとも1種の元素の酸化物粉末を0.01～15.0wt%添加する。副成分の原料粉末としては $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 粉末、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 粉末を用いることができる。これら副成分に加え、 $\text{SiO}_2$ を含有させる場合には、さらに $\text{SiO}_2$ 粉末を準備する。各原料粉末の平均粒径は0.1～3.0 $\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択すればよい。

なお、上述した原料粉末に限らず、2種以上の金属を含む複合酸化物の粉末を原料粉末としてもよい。

#### [0022] (仮焼)

原料粉末を湿式混合した後、700～950℃の範囲内で所定時間保持する仮焼を行う。このときの雰囲気は $\text{N}_2$ または大気とすればよい。仮焼の保持時間は0.5～5時間の範囲で適宜選択すればよい。

なお、主成分の原料粉末と副成分の原料粉末を混合した後に、両者をともに仮焼に供する場合について示したが、副成分の原料粉末を添加するタイミングは上述したものに限定されるものではない。例えば、まず主成分の粉末のみを秤量、混合、仮焼及び粉砕する。そして、仮焼粉砕後に得られた主成分の粉末に、副成分の原料粉末を所定量添加し混合するようにしてもよい。

#### [0023] (造粒・成形)

粉砕粉末は、後の成形工程を円滑に実行するために顆粒に造粒される。この際、粉砕粉末に適当なバインダ、例えばポリビニルアルコール(PVA)を少量添加し、かつこれらを十分に混合し、その後、例えばメッシュを通過させて整粒することにより造粒粉末を得る。次いで、造粒粉末を200～300MPaの圧力で加圧成形し、所望の形状の成形体を得る。

#### [0024] (焼成)

成形時に添加したバインダを除去した後、1100～1250℃の範囲内で所定時間成形体を加熱保持し焼結体を得る。このときの雰囲気は $\text{N}_2$ または大気とすればよい。加熱保持時間は0.5～4時間の範囲で適宜選択すればよい。

## [0025] (分極処理)

焼結体に分極処理用の電極を形成した後、分極処理を行う。分極処理は、50〜300℃の温度で、1.0〜2.0Ec (Ecは抗電界)の電界を焼結体に対して0.5〜30分間印加する。

分極処理温度が50℃未満になると、Ecが高くなるため分極電圧が高くなり、分極が困難になる。一方、分極処理温度が300℃を超えると、絶縁オイルの絶縁性が著しく低下するため分極が困難となる。よって、分極処理温度は50〜300℃とする。好ましい分極処理温度は60〜250℃、より好ましい分極処理温度は80〜200℃である。

また、印加する電界が1.0Ecを下回ると分極が進行しない。一方、印加する電界が2.0Ecを超えると実電圧が高くなって焼結体がブレイクしやすくなり、圧電磁器組成物の作製が困難となる。よって、分極処理の際に印加する電界は1.0〜2.0Ecとすることが好ましい。さらに好ましい印加電界は1.1〜1.8Ec、より好ましい印加電界は1.2〜1.6Ecである。

[0026] 分極処理時間が0.5分未満となると、分極が不十分となって十分な特性を得ることができない。一方、分極処理時間が30分を超えると分極処理に要する時間が長くなり、生産効率が劣る。よって、分極処理時間は0.5〜30分とする。好ましい分極処理時間は0.7〜20分、より好ましい分極処理時間は0.9〜15分である。

分極処理は、上述した温度に加熱された絶縁オイル、例えばシリコンオイル浴中で行う。なお、分極方向は所望の振動モードに応じて決定する。ここで、振動モードを厚みすべり振動としたい場合には、分極方向を図1(a)に示した方向とする。厚みすべり振動とは、図1(b)に示すような振動である。

[0027] 圧電磁器組成物は、所望の厚さまで研磨された後、振動電極が形成される。次いで、ダイシングソー等で所望の形状に切断された後、圧電素子として機能することとなる。

本発明における圧電磁器組成物は、レゾネータ、フィルタ、共振子、アクチュエータ、着火素子あるいは超音波モータ等の圧電素子の材料として好適に用いられる。

[0028] <圧電磁器組成物の特性>

(機械的強度)

本発明の圧電磁器組成物は、3点曲げ強さ  $\sigma_{b3}$  が  $160\text{N/mm}^2$  以上、好ましくは  $170\text{N/mm}^2$  以上、さらに好ましくは  $180\text{N/mm}^2$  以上の機械的強度を得ることができる。

ここで、本発明における3点曲げ強さ  $\sigma_{b3}$  は、日本工業規格JIS R 1601に従い、下記の式(2)により求めるものとする。なお、式(2)において、P:荷重(N)、L:支持ロール間距離(m)、w:試験片の幅(m)、t:試験片の厚さ(m)、yb:荷重点の正味の変位量(m)である。

[0029] [数1]

$$\sigma_{b3} = \frac{L^3(P_2 - P_1)}{4 w t^3(y_{b2} - y_{b1})} \cdots \text{式(2)}$$

[0030] (耐熱性)

本発明の圧電磁器組成物は、優れた耐熱性を有することができる。本発明では、2つの基準で耐熱性を評価した。1つは発振周波数  $F_0$  に関する耐熱性、他の1つは電気機械結合係数  $k_{15}$  に関する耐熱性である。以下、この順番に説明する。

本発明の圧電磁器組成物は、発振周波数  $F_0$  に関する耐熱性  $|\Delta F_0|$  を0.10%以下にすることができる。この耐熱性  $|\Delta F_0|$  は以下のようにして求める。得られた試料の  $\Delta F_0$  を測定した(試験前)後、この試料をアルミ箔で包み、 $265^\circ\text{C}$ のはんだ浴に10秒間浸漬する。その後、試料をアルミ箔から取り出し、室温、大気中で24時間放置する。24時間放置後に、再度、 $\Delta F_0$  を測定する(試験後)。試験前と試験後(24時間経過後)の  $F_0$  の変化率を式(3)に基づき求め、その絶対値( $|\Delta F_0|$ )により耐熱性を評価する。 $|\Delta F_0|$  は、発振周波数  $F_0$  の熱衝撃付加前後の変化率の絶対値である。後述する実施例の  $|\Delta F_0|$  も、同様の手順で求めている。

[0031] [数2]

$$\Delta F_0 = \frac{F_0(\text{試験後}) - F_0(\text{試験前})}{F_0(\text{試験後})} \times 100 (\%) \cdots \text{式(3)}$$

[0032] 本発明における発振周波数 $F_0$ は、等価回路定数を用いると以下に示す式(4)～(7)の関係がある。式(4)～(7)において、 $F_0$ :発振周波数、 $F_r$ :共振周波数、 $F_a$ :反共振周波数、 $C_1$ :直列容量、 $C_0$ :並列容量、 $C_L$ :式(7)で定義、 $C_d$ :自由容量、 $C_{L1}$ 、 $C_{L2}$ :負荷容量である。また、圧電共振子の等価回路を図2に示しておく。図2中、 $R_0$ は共振インピーダンス、 $L_1$ は等価インダクタンス、 $C_1$ は直列容量、 $C_0$ は並列容量である。式(4)に示すように、共振周波数 $F_r$ 、直列容量 $C_1$ 、並列容量 $C_0$ 、 $C_L$ という4つのパラメータが発振周波数 $F_0$ の値を左右する。そして、式(5)～(7)に示すように、直列容量 $C_1$ 、並列容量 $C_0$ 、 $C_L$ にはそれぞれ複数のパラメータが関係している。

[0033] [数3]

$$F_0 = F_r \sqrt{1 + \frac{C_1}{C_0 + C_L}} \dots \text{式(4)}$$

[0034] [数4]

$$C_1 = \frac{F_a^2 - F_r^2}{F_a^2} C_d \dots \text{式(5)}$$

[0035] [数5]

$$C_0 = C_d - C_1 \dots \text{式(6)}$$

[0036] [数6]

$$\begin{aligned} C_L &= \frac{C_{L1} \cdot C_{L2}}{C_{L1} + C_{L2}} \\ &\Rightarrow \frac{C_{L1}}{2} (C_{L1} = C_{L2}) \end{aligned} \dots \text{式(7)}$$

[0037] 本発明の圧電磁器組成物は、電気機械結合係数 $k_{15}$ に関する耐熱性 $|\Delta k_{15}|$ を4%以下にすることができる。この耐熱性 $|\Delta k_{15}|$ は以下のようにして求める。

ここで、本発明における電気機械結合係数 $k_{15}$ は測定周波数約4MHzにおいてインピーダンスアナライザ(アジレントテクノロジー社製4294A)を用いて測定する。な

お、電気機械結合係数 $k_{15}$ は以下の式(8)に基づき求めた。なお、式(8)中、Fr:共振周波数、Fa:反共振周波数である。得られた試料の電気機械結合係数 $k_{15}$ を測定した(試験前)後、この試料をアルミ箔で包み、265℃のはんだ浴に10秒間浸漬する。その後、試料をアルミ箔から取り出し、室温、大気中で24時間放置する。24時間放置後に、再度、電気機械結合係数 $k_{15}$ を測定する。試験前と試験後(24時間放置後)の $\Delta k_{15}$ の変化率を式(9)に基づき求め、その絶対値 $|\Delta k_{15}|$ により耐熱性を評価する。 $|\Delta k_{15}|$ は、電気機械結合係数 $k_{15}$ の熱衝撃付加前後の変化率の絶対値である。後述する実施例の $|\Delta k_{15}|$ も、同様の手順で求めている。

[0038] [数7]

$$k_{15} = \sqrt{\frac{\pi \cdot F_r}{2 \cdot F_a} \cot \left( \frac{\pi \cdot F_r}{2 \cdot F_a} \right)} \dots \text{式(8)}$$

[0039] [数8]

$$\Delta k_{15} = \frac{k_{15}(\text{試験後}) - k_{15}(\text{試験前})}{k_{15}(\text{試験後})} \times 100 (\%) \dots \text{式(9)}$$

[0040] (電気特性 $Q_{\max}$ )

本発明の圧電磁器組成物は、 $Q_{\max}$ が30以上、好ましくは80以上、さらに好ましくは100以上の電気特性を備えることができる。 $Q_{\max}$ は共振周波数frと反共振周波数faの間での $Q (= \tan \theta, \theta: \text{位相角(deg)})$ の最大値を表し、レゾネータとして重要な特性の一つで、低電圧駆動に寄与する。

[0041] 本発明の圧電磁器組成物は、温度特性にも優れている。本発明は発振周波数に関する温度特性を0.4%以下にすることができる。この温度特性は、20℃における発振周波数 $F_0$ (20℃)を基準とし、さらに-40℃における発振周波数(-40℃)及び85℃における発振周波数(85℃)を測定する。そして、発振周波数 $F_0$ と-40℃における発振周波数の変化率 $\Delta F_0$ (-40℃)及び発振周波数 $F_0$ と85℃における発振周波数の変化率 $\Delta F_0$ (85℃)を式(10)及び式(11)により求め、温度特性を評価する。

[0042] [数9]

$$\Delta F_o (-40^\circ\text{C}) = \frac{F_o (-40^\circ\text{C}) - F_o (20^\circ\text{C})}{F_o (20^\circ\text{C})} \times 100 (\%) \cdots \text{式(10)}$$

[0043] [数10]

$$\Delta F_o (85^\circ\text{C}) = \frac{F_o (85^\circ\text{C}) - F_o (20^\circ\text{C})}{F_o (20^\circ\text{C})} \times 100 (\%) \cdots \text{式(11)}$$

[0044] 本発明の圧電磁器組成物は、 $Q_{\max}$  が30以上の電気特性、 $|\Delta k_{15}|$  が4%以下という耐熱性、 $|\Delta F_o (-40^\circ\text{C})|$  が0.4%以下、 $|\Delta F_o (85^\circ\text{C})|$  が0.4%以下という温度特性を得ることができる。

さらに本発明によれば、 $Q_{\max}$  が100以上の電気特性、 $|\Delta k_{15}|$  が2%以下という耐熱性、 $|\Delta F_o (-40^\circ\text{C})|$  が0.2%以下、 $|\Delta F_o (85^\circ\text{C})|$  が0.2%以下という温度特性を得ることができる。

さらにまた本発明によれば、 $Q_{\max}$  が120以上の電気特性、 $|\Delta k_{15}|$  が1.8%以下という耐熱性、 $|\Delta F_o (-40^\circ\text{C})|$  が0.1%以下、 $|\Delta F_o (85^\circ\text{C})|$  が0.1%以下という温度特性を得ることができる。

### 実施例 1

[0045] 出発原料として、酸化鉛( $\text{PbO}$ )粉末、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )粉末、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末、酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )粉末、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粉末、酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )粉末を準備した。この原料粉末を、モル比で $\text{Pb}_{0.99}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.10}\text{Ti}_{0.53}\text{Zr}_{0.37}]_3\text{O}$ となるように秤量した後、各粉末の総重量に対して副成分としての $\text{SiO}_2$ を0.02wt%、さらに $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を図4に示す量だけ添加し、各々ボールミルを用いて湿式混合を10時間行った。

[0046] 得られたスラリーを十分に乾燥してプレス成形した後、大気中、800℃で2時間保持する仮焼を行った。仮焼体が平均粒径0.7μmになるまでボールミルにより微粉碎した後、微粉碎粉末を乾燥させた。乾燥させた微粉碎粉末に、バインダとしてPVA(ポリビニルアルコール)を適量加え、造粒した。造粒粉を縦20mm×横20mmのキャビティを有する金型に約3g投入し、1軸プレス成形機を用いて造粒粉末を245MPaの圧力で成形した。得られた成形体に対して脱バインダ処理を行った後、大気中、115

0〜1250℃で2時間保持して、縦17.5mm×横17.5mm×厚さ1.5mmの焼結体(試料)を得た。

[0047] 試料の両面をラップ盤で厚み0.5mmに平面加工した後に、ダイシングソーで縦15mm×横5.0mmに切断加工し、その両端部(5.0mm方向)に分極用の仮電極を形成した。その後、温度150℃のシリコンオイル槽中で3kV/mmの電界を15分間印加する分極処理を行った。なお、分極方向は図1に示した方向とした。その後、仮電極を除去した。なお、仮電極除去後の試料のサイズは縦15mm×横4mm×厚さ0.5mmである。再度ラップ盤でおよそ厚さ0.3mmまで研磨し、真空蒸着装置を用いて図3に示すように試験片1の両面(研磨された両面)に振動電極2を形成した。振動電極2は厚さ0.01 $\mu$ mのCr下地層と厚さ2 $\mu$ mのAgとから構成される。なお、振動電極2の重なりは1.5mmとした。

[0048] 続いて、以上の試験片1から縦4mm×横0.7mm×厚さ0.3mmの圧電素子を切り出した。こうして電気特性 $Q_{\max}$ 測定用試料を得た(図3)。電気特性 $Q_{\max}$ の測定結果を図4に示す。電気特性 $Q_{\max}$ の測定にはインピーダンスアナライザ(アジレントテクノロジー社製4294A)を使用し、4MHz付近で測定した。電気特性 $Q_{\max}$ は共振周波数 $f_r$ と反共振周波数 $f_a$ の間での $Q(=\tan \theta, \theta: \text{位相角(deg)})$ の最大値を表し、レゾネータとして重要な特性の一つで、低電圧駆動に寄与する。

機械的強度は、前述の試料の両面をラップ盤で厚み0.32mmに平面加工した後にダイシングソーで縦7.2mm×横2.5mmに切断加工し、INSTRON社製強度試験器(モデル5543)により3点曲げ強さ $\sigma_{b3}$ を前述した式(2)により求めた。その結果を図4に示す。

また、 $Q_{\max}$ を測定した試料を用い、上述した手順で $|\Delta F_0|$ を求めた。その結果を図4に示す。

[0049] また、上記試料の観察面をダイヤモンドペーストで鏡面加工し、その元素分布をSEM(走査型電子顕微鏡)のEDS(エネルギー分散法)で観察した。その結果を図5に示す。図5は色が白い部分ほどAlの濃度が多いことを示しており、この測定結果に基づきAl含有相の有無を判定した。その結果を図4に示す。なお、図4中、×はAl含有相が存在しないことを、○はAl含有相が存在することを示している。なお、このAl含有

相は、概ね0.5〜10 $\mu$ m程度の大きさを有している。

- [0050] 図4に示すように、Al含有相が存在することにより耐熱性が向上するとともに、 $Q_{\max}$ 及び機械的強度も向上することがわかる。一方で、 $Al_2O_3$ の添加量が0.1wt%ではAl含有相は生成しない。したがって、 $Al_2O_3$ は主成分からなる結晶粒(格子)内に固溶することにより耐熱性の向上に寄与する。そして、結晶粒内に固溶しきれない過剰な $Al_2O_3$ が結晶粒界に析出して結晶粒同士の結合を強固にして機械的強度向上に寄与するものと解される。したがって、機械的強度が要求される場合には、圧電磁器組成物にAl含有相を形成するように $Al_2O_3$ の量を設定することが好ましい。そうすることにより、160N/mm<sup>2</sup>以上、さらには170N/mm<sup>2</sup>以上、さらにまた190N/mm<sup>2</sup>以上の3点曲げ強さ $\sigma_{b3}$ を得ることができる。

## 実施例 2

- [0051] 実施例1と同様の原料粉末を、モル比で $Pb_{0.998}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Ti_{0.51}Zr_{0.39}]O_3$ 又は $Pb_{0.990}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Ti_{0.53}Zr_{0.37}]O_3$ となるように秤量した後、各粉末の総重量に対して副成分としての $SiO_2$ を0.02wt%、さらに $Al_2O_3$ 粉末を図6に示す量だけ添加し、各々ボールミルを用いて湿式混合を10時間行なった。

以後、実施例1と同様にして電気特性 $Q_{\max}$ 及び電気機械結合係数 $k_{15}$ の測定用試料を得た(図3)。電気機械結合係数 $k_{15}$ は厚みすべり振動モードでの電気エネルギーと機械エネルギーの変換効率を表し、圧電材料の基本物性の一つであり、上述の式(7)より算出した。電気特性 $Q_{\max}$ 及び電気機械結合係数 $k_{15}$ の測定にはインピーダンスアナライザ(アジレントテクノロジー社製4294A)を使用した。

得られた電気特性 $Q_{\max}$ を図6に示す。また、電気特性 $Q_{\max}$ を測定した試料を用い、上述した手順で $|\Delta k_{15}|$ を算出した。その結果を図6に示す。

- [0052] 電気特性 $Q_{\max}$ を測定した試料を20℃の恒温槽に入れ、十分に温度が安定したときの発振周波数 $F_0$ (20℃)を周波数カウンタ(アジレントテクノロジー社製53181A)で測定した。20℃における発振周波数 $F_0$ (20℃)を測定した試料を、−40℃と85℃の恒温槽に入れ、十分に温度が安定したときの発振周波数 $F_0$ (−40℃)と $F_0$ (85℃)を測定した。その測定結果より、 $|\Delta F_0(−40℃)|$ と $|\Delta F_0(85℃)|$ を上述した式(10)、式(11)より算出した。以上の結果を図6に示す。



- [0053] 図6に示すように、副成分としての $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加量を増やしていくと耐熱性(電気機械結合係数 $k_{15}$ の変化率の絶対値:  $|\Delta k_{15}|$ )が向上する。主成分の組成によっても相違するが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加量が10wt%を超えても、電気特性、耐熱性及び温度特性を高いレベルで確保することができる。したがって、本発明では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加量は0.01~15.0wt%とする。そして、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加量をこの範囲にすれば、温度特性を $|\Delta F_0(-40^\circ\text{C})| \leq 0.4\%$ 、 $|\Delta F_0(85^\circ\text{C})| \leq 0.4\%$ とすることができる。

### 実施例 3

- [0054] 図7に示す組成(主成分: $\text{Pb}\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{TiZr})_y\text{O}_3]$ )となるように秤量した後に、実施例2と同様にして圧電磁器組成物を作製し、やはり実施例2と同様にして各特性を測定した。その結果を図7に示す。なお、実施例3は、副成分としての $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SiO}_2$ の添加量を固定する一方、主成分中の $\alpha$ 、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ の値を変化させている。また、図7中の試料No. に付されている\*印は、比較例であることを示している。

- [0055] Pb量を示す $\alpha$ が0.990の試料(No. 29~32)と0.995の試料(No. 45~48)を比較すると、温度特性は遜色ないといえるが、電気特性 $Q_{\max}$ 、耐熱性ともに $\alpha$ が0.995の試料の方が優れている。

Mn及びNb量を示す $x$ が0.02と小さい試料(No. 20)は、電気特性 $Q_{\max}$ が30未満と低い値となる。 $x$ が大きくなると電気特性 $Q_{\max}$ にとっては好ましいが、耐熱性が劣化する傾向を示す。

次に、 $y$ が0.59とTi量が多い試料(No. 27)は、温度特性の指標の1つである $\Delta F_0(85^\circ\text{C})$ の絶対値( $|\Delta F_0(85^\circ\text{C})|$ )が0.4%を超えてしまう。一方、例えば、試料No. 33~37を参照すると、 $y$ が小さくなるにつれて温度特性( $|\Delta F_0(85^\circ\text{C})|$ )が低下する傾向にあることがわかる。

また、 $z$ が0.42とZr量が多い試料(No. 24、26)は、温度特性が劣化する。ただし、 $z$ が小さく、つまりZr量が少なくなるとやはり温度特性が低下する傾向にある。

- [0056] 以上の結果に基づいて、本発明では、主成分を、 $\text{Pb}\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{TiZr})_y\text{O}_3]$ …式(1)において、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ 、 $0.04 \leq x \leq 0.16$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.58$ 、 $0.32 \leq z \leq 0.41$ とした。

### 実施例 4

[0057] 実施例2と同様にして、図8に示す組成の圧電磁器組成物を作製し、やはり実施例2と同様にして各特性を測定した。その結果を図8に示す。なお、原料粉末として $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{Ta}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 粉末を用意した。

図8に示すように、副成分としての $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ も、実施例1、2で説明した $\text{Al}_2\text{O}_3$ と同様の効果を発揮することが確認された。

#### 図面の簡単な説明

[0058] [図1]分極方向を説明するための図である。

[図2]圧電共振子の等価回路図である。

[図3]上下両面に振動電極が形成された状態の試験片の断面図である。

[図4]実施例1の試料の組成及び特性を示す図表である。

[図5]実施例1で得られた試料の元素分布をSEM-EDSで観察した結果を示す図である。

[図6]実施例2の試料の組成及び特性を示す図表である。

[図7]実施例3の試料の組成及び特性を示す図表である。

[図8]実施例4の試料の組成及び特性を示す図表である。

#### 符号の説明

[0059] 1…試験片、2…振動電極

## 請求の範囲

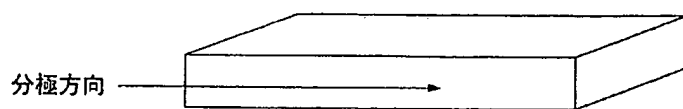
- [1] ペロブスカイト型構造を有するチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする相と、  
Al含有相と、  
を含むことを特徴とする圧電磁器組成物。
- [2] 前記主成分がMn及びNbを含有することを特徴とする請求項1に記載の圧電磁器組成物。
- [3] 前記主成分が $\text{Pb}\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{TiZr})_y\text{O}_3]_z$  (ただし、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ 、 $0.04 \leq x \leq 0.16$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.58$ 、 $0.32 \leq z \leq 0.41$ )の組成式で表されることを特徴とする請求項1に記載の圧電磁器組成物。
- [4] 前記Al含有相は $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むことを特徴とする請求項1に記載の圧電磁器組成物。
- [5] 前記圧電磁器組成物は焼結体からなり、前記主成分を有する結晶粒と、前記結晶粒間の結晶粒界を備え、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が前記結晶粒に固溶し、かつ前記結晶粒界に析出することを特徴とする請求項1に記載の圧電磁器組成物。
- [6] 前記圧電磁器組成物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を0.15～15.0wt%含有することを特徴とする請求項1に記載の圧電磁器組成物。
- [7] 熱衝撃付加前後における発振周波数 $F_0$ の変化率の絶対値 $|\Delta F_0|$ が0.10%以下、  
3点曲げ強さ $\sigma_{b3}$ が $160\text{N}/\text{mm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の圧電磁器組成物。
- [8]  $\text{Pb}\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{TiZr})_y\text{O}_3]_z$ で表される主成分を有し(ただし、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ 、 $0.04 \leq x \leq 0.16$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.58$ 、 $0.32 \leq z \leq 0.41$ )、  
かつ副成分としてAl、Ga、In、Ta及びScから選択される少なくとも1種の元素を、  
各元素の酸化物換算で0.01～15.0wt%含有することを特徴とする圧電磁器組成物。
- [9] 前記主成分の $\alpha$ 、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ が、 $0.98 \leq \alpha < 1.00$ 、 $0.06 \leq x \leq 0.14$ 、 $0.49 \leq y \leq 0.57$ 、 $0.33 \leq z \leq 0.40$ であることを特徴とする請求項8に記載の圧電磁器組成物。

- [10] 前記主成分の $\alpha$ 、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ が、 $0.99 \leq \alpha < 1.00$ 、 $0.07 \leq x \leq 0.11$ 、 $0.50 \leq y \leq 0.55$ 、 $0.34 \leq z \leq 0.39$ であることを特徴とする請求項8に記載の圧電磁器組成物。
- [11] 前記副成分としてAlを $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算で0.05～5.0wt%含有することを特徴とする請求項8に記載の圧電磁器組成物。
- [12] 前記副成分としてAlを $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算で0.15～1.5wt%含有することを特徴とする請求項8に記載の圧電磁器組成物。
- [13] 前記副成分として、Siを $\text{SiO}_2$ 換算で0.005～0.15wt%含有することを特徴とする請求項8に記載の圧電磁器組成物。
- [14] 電気特性 $Q_{\max}$  ( $Q_{\max} = \tan \theta$  :  $\theta$  は位相角)が30以上、  
熱衝撃付加前後における電気機械結合係数 $k_{15}$ の変化率の絶対値 $|\Delta k_{15}|$ が4%以下、  
20℃を基準としたときの-40℃における発振周波数 $F_0$ の変化率の絶対値 $|\Delta F_0(-40^\circ\text{C})|$ が0.4%以下、20℃を基準としたときの85℃における発振周波数 $F_0$ の変化率の絶対値 $|\Delta F_0(85^\circ\text{C})|$ が0.4%以下であることを特徴とする請求項8に記載の圧電磁器組成物。
- [15] Pb、Zr、Ti、Mn、Nbを主成分とするペロブスカイト化合物を主成分とし、副成分としてAl、Ga、In、Ta及びScから選択される少なくとも1種の元素を含む焼結体から構成され、  
電気特性 $Q_{\max}$ が100以上、  
電気機械結合係数 $k_{15}$ の熱衝撃付加前後の変化率の絶対値 $|\Delta k_{15}|$ が2%以下、  
20℃を基準としたときの-40℃における発振周波数 $F_0$ の変化率の絶対値 $|\Delta F_0(-40^\circ\text{C})|$ が0.2%以下、20℃を基準としたときの85℃における発振周波数 $F_0$ の変化率の絶対値 $|\Delta F_0(85^\circ\text{C})|$ が0.2%以下であることを特徴とする圧電磁器組成物。
- [16] 前記焼結体は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むことを特徴とする請求項15に記載の圧電磁器組成物。

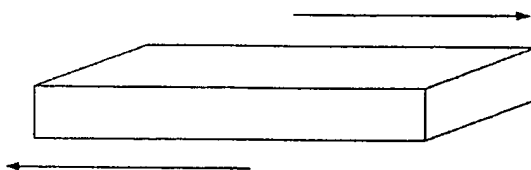
- [17] 前記焼結体は、 $\text{Pb } \alpha [(\text{Mn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3}) \text{Ti}_x \text{Zr}_y \text{O}_z]_3 \text{O}$  で表される主成分を有する(ただし、 $\alpha$ 、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ が、 $0.99 \leq \alpha < 1.00$ 、 $0.07 \leq x \leq 0.14$ 、 $0.50 \leq y \leq 0.55$ 、 $0.34 \leq z \leq 0.39$ である)ことを特徴とする請求項15に記載の圧電磁器組成物。

[図1]

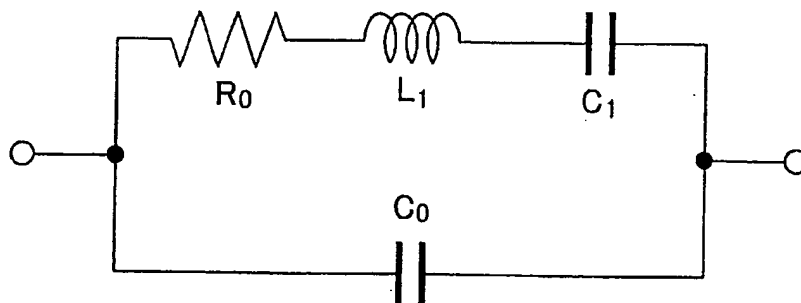
(a)



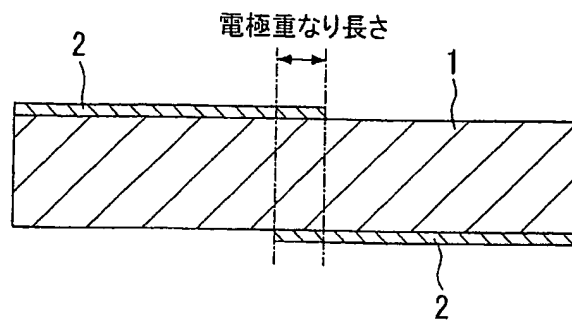
(b)



[図2]



[図3]



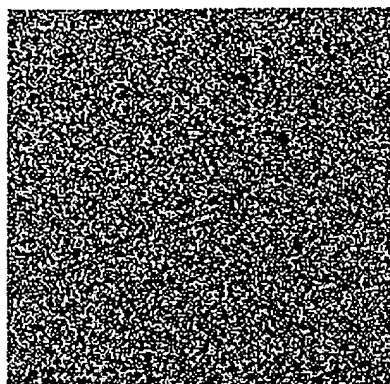


[図4]

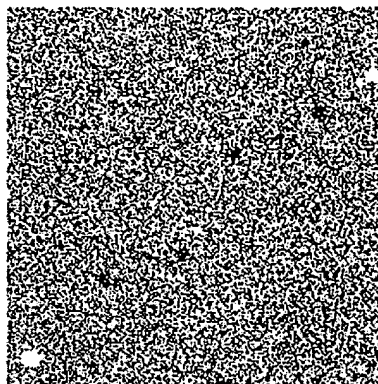
試料 No.	副成分		主成分 $Pb_a[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_z]O_3$ ( $x+y+z=1$ )				電気特性 $Q_{max}$	機械的強度 $\sigma_{b3}$ ( $N/mm^2$ )	耐熱性 $ \Delta F_0 $ (%)	Al含有相
	$Al_2O_3$ (wt%)	$SiO_2$ (wt%)	$\alpha$ (mol)	$x$ (mol)	$y$ (mol)	$z$ (mol)				
1	0.1	0.02	0.99	0.10	0.53	0.37	120	155	0.11	x
2	0.3						135	172	0.07	○
3	0.5						136	179	0.08	○
4	0.7						130	192	0.07	○
5	1.0						133	192	0.07	○

[図5]

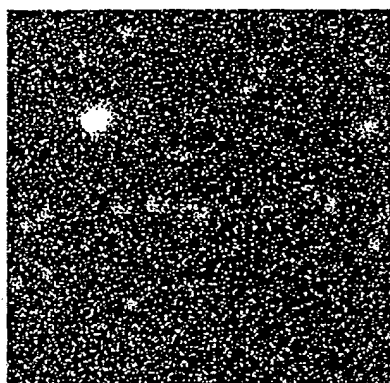
試料No.1



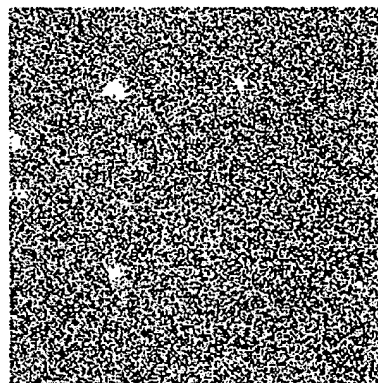
試料No.2



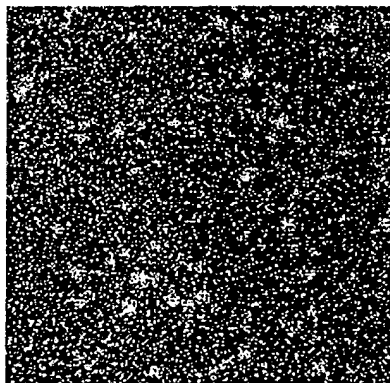
試料No.3



試料No.4



試料No.5



[図6]

試料 No.	副成分(β)		主成分 $Pb_a[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ ( $x+y+z=1$ )					電気特性 $Q_{max}$	耐熱性 $ \Delta k_{15} $ (%)	温度特性	
	$Al_2O_3$ (wt%)	$SiO_2$ (wt%)	$\alpha$ (mol)	$x$ (mol)	$y$ (mol)	$z$ (mol)	$ \Delta F_0(-40^\circ C) $			$ \Delta F_0(85^\circ C) $	
6	0.01	0.02	0.998	0.10	0.51	0.39	135	3.9	0.18	0.08	
7	0.02						125	3.0	0.16	0.05	
8	0.10						128	2.9	0.21	0.10	
9	0.50						145	1.9	0.27	0.14	
10	1.00						110	3.0	0.33	0.19	
11	0.10		0.990		0.53	0.37	121	2.3	0.09	0.05	
12	0.30						135	2.3	0.04	0.03	
13	0.50						136	2.4	0.04	0.07	
14	0.70						121	2.3	0.03	0.10	
15	1.00						133	2.2	0.04	0.07	
16	1.50	122	2.2	0.02			0.06				
17	2.00	121	2.1	0.02			0.10				
18	3.00	104	2.4	0.00			0.09				
19	10.00		73	2.8			0.01	0.13			

[図7]

試料 No.	副成分		主成分 $\text{Pb}_\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$ ( $x+y+z=1$ )				電気特性 $Q_{\max}$	耐熱性 $ \Delta k_{15} $ (%)	温度特性	
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (重量%)	$\text{SiO}_2$ (重量%)	$\alpha$ (mol)	$x$ (mol)	$y$ (mol)	$z$ (mol)			$ \Delta F_0(-40^\circ\text{C}) $	$ \Delta F_0(85^\circ\text{C}) $
20 *	0.5	0.02	0.990	0.02	0.56	0.42	29	1.1	0.24	0.14
21				0.04	0.58	0.38	81	0.9	0.11	0.14
22					0.56	0.40	85	1.0	0.25	0.02
23					0.55	0.41	117	1.4	0.29	0.09
24 *					0.54	0.42	108	1.4	0.54	0.19
25				0.06	0.58	0.38	95	1.1	0.09	0.04
26 *					0.52	0.42	177	1.5	1.10	0.77
27 *				0.08	0.59	0.33	98	1.5	0.28	0.41
28					0.54	0.38	112	1.7	0.11	0.02
29				0.09	0.55	0.36	114	1.8	0.03	0.19
30					0.54	0.37	119	1.8	0.05	0.11
31					0.53	0.38	124	1.5	0.13	0.03
32					0.52	0.39	154	1.8	0.24	0.07
33				0.10	0.58	0.32	81	1.7	0.23	0.30
34					0.54	0.36	147	2.1	0.02	0.14
35					0.53	0.37	146	1.8	0.05	0.06
36					0.52	0.38	158	1.7	0.14	0.02
37					0.51	0.39	183	1.6	0.25	0.13
38				0.11	0.53	0.36	135	2.7	0.00	0.09
39					0.52	0.37	127	1.9	0.07	0.00
40					0.51	0.38	163	2.0	0.16	0.10
41					0.50	0.39	170	2.0	0.27	0.22
42				0.12	0.58	0.30	80	2.2	0.29	0.40
43					0.56	0.32	98	2.3	0.20	0.28
44					0.50	0.38	177	2.6	0.13	0.15
45			0.995	0.09	0.55	0.36	128	1.3	0.00	0.17
46					0.54	0.37	131	1.6	0.08	0.08
47					0.53	0.38	129	1.2	0.14	0.02
48					0.52	0.39	154	0.8	0.26	0.10

[図8]

試料 No.	副成分							主成分 $Pb_a[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ ( $x+y+z=1$ )				電気特性 $Q_{max}$	耐熱性 $ \Delta k_{15} $ (%)	温度特性	
	$Al_2O_3$ (wt%)	$Ga_2O_3$ (wt%)	$Ta_2O_5$ (wt%)	$Sc_2O_3$ (wt%)	$In_2O_3$ (wt%)	$MnCO_3$ (wt%)	$SiO_2$ (wt%)	$\alpha$ (mol)	$x$ (mol)	$y$ (mol)	$z$ (mol)			$ \Delta F_0(-40^\circ C) $	$ \Delta F_0(85^\circ C) $
49	-	0.02	-	-	-	-	0.02	1.000	0.10	0.51	0.39	141	2.2	0.40	0.25
50	-	0.10	-	-	-	-		1.000	0.10	0.51	0.39	145	2.0	0.35	0.23
51	-	-	0.50	-	-	-		1.000	0.10	0.51	0.39	166	2.7	0.12	0.07
52	-	-	0.50	-	-	-		0.995	0.09	0.55	0.36	107	2.8	0.15	0.30
53	-	-	0.50	-	-	-		0.995	0.09	0.53	0.38	119	1.9	0.03	0.17
54	-	-	0.50	-	-	-		0.995	0.09	0.52	0.39	140	1.6	0.05	0.09
55	-	-	-	0.02	-	-		0.990	0.10	0.51	0.39	147	2.9	0.25	0.12
56	-	-	-	0.10	-	-		0.990	0.10	0.51	0.39	138	2.7	0.30	0.17
57	0.45	-	-	-	0.02	-		0.990	0.10	0.51	0.39	131	2.2	0.25	0.15
58*	-	-	-	-	-	0.20		1.000	0.10	0.51	0.39	81	4.5	0.15	0.13
59*	-	-	-	-	-	0.30		1.000	0.10	0.51	0.39	129	4.7	0.09	0.04
60*	-	-	-	-	-	0.50		1.000	0.10	0.51	0.39	120	4.2	0.16	0.13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C04B35/495, H01L41/187

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> C04B35/00-35/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-327419 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 28 November, 2000 (28.11.00), Claims; table 1 & US 6299791 B1	1-16
Y	JP 2000-103674 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claims; Par. Nos. [0013] to [0030] (Family: none)	1-16
Y	JP 2002-316871 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Claims; Par. Nos. [0034] to [0037]; table 1 (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 April, 2005 (25.04.05)

Date of mailing of the international search report  
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003266

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-60269 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims; Par. Nos. [0020], [0021]; table 2 & US 2002-41132 A1	1-16
Y	JP 2002-308672 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims; Par. No. [0023]; table 2 & US 2003-96696 A1	1-16

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C04B35/495, H01L41/187

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C04B35/00-35/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)  
REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-327419 A (株式会社村田製作所) 2000.11.28, 特許請求の範囲, 表1 & US 6299791 B1	1-16
Y	JP 2000-103674 A (松下電器産業株式会社) 2000.04.11, 特許請求の範囲, 【0013】 - 【0030】 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2002-316871 A (株式会社村田製作所) 2002.10.31, 特許請求の範囲, 【0034】 - 【0037】, 表1 (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.04.2005

国際調査報告の発送日

17.05.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

武重 竜男

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4T

9728



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-60269 A (株式会社村田製作所) 2002. 2. 26, 特許請求の範囲, 【0020】, 【0021】, 表2 & US 2002-41132 A1	1-16
Y	JP 2002-308672 A (株式会社村田製作所) 2002. 10. 23, 特許請求の範囲, 【0023】, 表2 & US 2003-96696 A1	1-16